

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-213833**

(43)Date of publication of application : **19.09.1987**

(51)Int.CI.

B01J 2/24

(21)Application number : **61-057924**

(71)Applicant : **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **14.03.1986**

(72)Inventor : **SAEGUSA KUNIO**

(54) PRODUCTION OF FLAKY SUBSTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce flaky substance by coating a sol of a liquid metallic compd. on a smooth surface, volatilizing and removing the dispersion medium of a coated film and solidifying it by gelation and shrinking its volume and peeling it from the smooth surface as flaky substance.
CONSTITUTION: As a metallic compd., metallic oxide or metallic chloride becoming a sol in a dispersion medium such as alcohol is shown. As metal of the sol of the metallic compd., metal of two or more valences preferably metal belonging to group IIIa, IVa or IVb in a periodic table or furthermore one or two and more kinds of metal selected from a group consisting of Si are used. The concn. of the sol is regulated to about 2W50wt% and a pH regulating agent is added to stabilize the sol. The material of a smooth surface is anticorrosive for the sol and coated by a dipping method. As volatilization and removal of the dispersion medium from the coated film, the smooth surface itself may be preheated but the sol is allowed to gel by only volatilizing and removing the dispersion medium by the kind of the sol and made flaky.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-213833

⑤Int.Cl.⁴
B 01 J 2/24識別記号 廈内整理番号
6865-4G

⑥公開 昭和62年(1987)9月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑦発明の名称 薄片状物質の製造方法

⑧特 頂 昭61-57924

⑨出 頂 昭61(1986)3月14日

⑩発明者 三枝 邦夫 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

⑪出願人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑫代理人 弁理士 諸石 光源 外1名

明細書

1. 発明の名称

薄片状物質の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 液状金属化合物ソルを平滑面上に塗布して該膜を形成し、該塗膜の分散媒の揮散除去及びゲル化により該塗膜を固め、体積収縮させて薄片状物質となし、該薄片状物質を該平滑面より剥離することからなる、薄片状物質の製造方法。

2) 金属化合物ソルの金属が周期表IIa、IVa又はNb族に属する金属であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3) 金属化合物ソルの金属がケイ素、アルミニウム、チタニウム、スズおよびジルコニウムとなる群から選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は薄片状無機化合物の製造方法に関する。更に詳細には、液状金属化合物ソルから容易にか

つ大量に薄片状物質を製造する方法に関する。

<従来技術>

従来より薄片状無機物質として、種々のものが知られている。例えば、薄片状酸化チタン、薄片状アルミナ等は、化粧料や塗料に混合されて、滑性とか光沢の改善に用いられたり、或いは、プラスチックに入れて、機械的特性の向上他の目的に用いられたり、数多くの用途がある。

チタン化合物を平滑な基体に付けて膜状とし、その基体を溶解又は破碎等して薄片状となす方法（特公昭60-4781号公報）が知られている。しかし上記方法は基体を溶解させる事が必要で、操作が繁雑であり、均一な膜のものが得られ難く大きさを揃える事は極めて難しい等の欠点があつた。

また、チタンアルコキシド又は、四塩化チタンの有機溶媒溶液を平滑面に塗布後、水蒸気の作用によりできた膜をヒビ割れさせ、薄片を得る方法（米特許第2,941,805号明細書、同第8,071,482号明細書）も提案されている。

これら方法によって、チタン化合物を主成分とする薄片状無機物質を得る事はできるが、全てを薄片として回収する事ができないとか、しかも、このようにして得られた薄片は、大きさが不揃いでかつ形状も不定のカールしたものになり易い等の不都合があつた。

上記における不都合を克服するために、高温の加熱基板に、チタン化合物の有機溶媒溶液を塗布する方法が提案されている。（特公昭45-6424号公報）。しかしこの方法の場合、蒸発と沸騰の為に極端な厚みムラが生じ易く、厚みと大きさを一定に制御する事は、至難である等の欠点がある。

＜発明が解決しようとしている問題点＞

上述のように、従来公知の薄片の製造法は、原料、設備面でコストがかかり、安価な薄片を製造できるものではなかつた。

本発明の目的は、従来提案された製造方法に比較して、安価な原料も使用でき、かつ簡略な設備で、簡単な操作で量産性に優れしかも均質な薄片状無機物質の製造方法を提供するにある。

アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシドのポリマーのようなアルミニウムアルコキシド類のポリマー、トリエチルアルミニウムのポリマーのようなアルキルアルミニウム類のポリマー等のアルミニウム化合物；シリカ、オキシ塩化ケイ素、酢酸ケイ素、シュウ酸ケイ素、テトラエチルシリケートのポリマーのようなアルコキシシラン類のポリマー、クメチルジクロルシリランのポリマーのようなアルキルクロルシリラン類のポリマー等のケイ素化合物；チタニア、水酸化チタニウム、硫酸チタニウム、オキシ塩化チタニウム、硫酸チタニウム、酢酸チタニウム、シュウ酸チタニウム、チタニウムイソプロポキシドのポリマーのようなチタニウムアルコキシド類のポリマー、チタニウムアセチルアセトナート等のチタニウム化合物；酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、シ

＜問題を解決するための手段＞

すなわち、本発明は液状金属化合物ソルを平滑面上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜の分散媒を揮散除去及びゲル化により該塗膜を固化、体積収縮させて薄片状物質となし、該薄片状物質を該平滑面より剥離することからなる薄片状物質の製造方法を提供するにある。以下に本発明を更に詳細に述べる。

本発明の実施に当たり、金属化合物は、適当な分散媒中でソルとなるものであればなんでもよいが、例えば金属性化物、金属水酸化物、金属硫化物、あるいは金属塩化物、金属硫酸塩等の金属塩、有機金属ポリマー等が挙げられる。

本発明の金属化合物の金属としては、2価以上の金属、好ましくは周期表Ⅲ^a、IV^a又はNb族に属する金属、更に好ましくは、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズより選ばれた1種又は2種以上の金属が用いられる。具体的には、アルミナ、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、オキシ塩化

ユウ酸ジルコニウム、ジルコニウムイソプロポキシドのポリマー、ジルコニウムアセチルアセトナート等のジルコニウム化合物；酸化スズ、水酸化スズ、硫酸スズ、塩化スズ、オキシ塩化スズ、塩基性塩化スズ、硫酸スズ、酢酸スズ、シュウ酸スズ、スズイソプロポキシドのポリマーのようなスズアルコキシド類のポリマー、モノオクチルトリプトキシスズのポリマーのようなアルキルアルコキシスズ類のポリマー等のスズ化合物等が挙げられる。

このような金属化合物は常温で液状又は固体である。使用時には液状ソルでなければならないので、水、有機溶媒等の適当な分散媒に分散させる。ソルのなかでも金属の酸化物、水酸化物及びこれらの中間形態から選ばれたものが、後述のごとく単に分散媒を揮散除去することによりゲル化できるので好ましい。

使用する分散媒は、金属化合物の種類によって異なるが、水、メタノール、エタノール等のアル

コール殻、ヘキサン、デシメル、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン等のケトン類及びこれらの混合系が好適に用いられる。

金属化合物ゾルの濃度は金属化合物の種類によっても異なり、特に制限されるものではないが、あまりに希薄すぎると揮散させる分散媒が多くなり、経済的でない。一方、濃厚すぎると作業性が低下することもあるので、一般的には2~50重量%程度で用いられる。

なお、水系市販ゾルとして、例えばシリカゾルでは、E.I.duPont^社製のルドックス[®]HS-40、アルミナゾルでは日産化学工業^社製の商品名でアルミナゾル100等がある。また有機溶媒分散系としては日産化学工業^社の商品名メタノールシリカゾル等が知られている。

これらのゾルの調製法としては、例えばシリカゾルを調製する時には、水ガラスからイオン交換によって作る方法とか、水ガラスを酸で中和する方法とか、水ガラスを電気透析する方法とか、エ

チルシリケートを加水分解する方法等が知られている。又アルミニナゾルを調製する時には、酢酸アルミニウムのような加水分解性の化合物を加熱等の手段により加水分解することによってゾル化する方法等が良く知られている。(新しい工業材料の科学、シリカとアルミナ(コロイド製品)、69頁~127頁、化学便覧応用編(改訂3版)、182頁、日本化学会編)。

更に特殊なゾルにしたい場合は上述の文献等に記述されている公知の方法によって調製することも可能である。

またゾルの安定化のために、適当なpH調整剤、たとえば少量の塩酸や、苛性ソーダ等を添加すると、効果がある。

さらに塗膜の厚みを均一にするために例えば、ポリオールやエチルセルロースのような高分子物質、ブチルセルローズやグリセリンのような高沸点有機物、ノニオン系、アニオン系の界面活性剤等を添加することもできる。

又鉄、ニッケル、バナジウム、クロム、マンガ

ン等の化合物からなる公知の着色剤を添加する事もできる。

このようにして準備された金属酸化物ゾルを平滑面に塗布をする。

平滑面の材質は、使用条件によって異なるが、該ゾルに対する耐食性のあるものが好ましく、例えばガラス、ホーロー等のセラミック材料、ステンレス、アルミニウム等の金属材料、ポリエチレン、ポリイミド、ナイロン、ポリプロピレン等の高分子材料などが挙げられる。

平滑面の形状は、平板、ロール、ベルト、シート及びフィルム等である。

ベルト、シート及びフィルムを用いる場合は、面を平滑に保持するために、支持ロールで支持するとか、一定の張力をかけることが望ましい。このために、該ベルト、シート及びフィルムはその張力に耐える強度及び張力下で極端に変形しない剛性を要する。従って材質により、適宜な厚みとし、機械的強度をもつたものを使用する。

又、大量生産にはベルトは端端ベルトを、シート

やフィルムは大量に巻いてあるものを、順次繰り出して用いるのが好ましい。

平滑面への塗布方法としては浸漬法、スプレー法、刷毛塗り法等の公知の塗布方法を採用することができる。

薄片化の機構についてはまだよくわかつてないが、塗膜を形成している金属化合物ゾルの分散媒が除去されて薄膜となる。次いでさらなる分散媒の除去、水、酸、アルカリ等との反応によりゲル化が起き、薄膜が固化し、更に分散媒が飛散すると体積が収縮するので膜に亀裂がはいり、薄片になると叫えられる。

塗膜から分散媒の揮散除去は、平滑面自身を予熱しておいてもよく、又平滑面がロール形状をしている場合は、ロールの内部に熱媒を通してロールを加熱することによって行なっても良い。あるいは、ベルト、シート、フィルムなどでは加熱用の区間を設けて、加熱空気、電熱や赤外線のヒーター、高周波等で、直接底面の液膜を加熱して行なってもよい。加熱する温度は、除去すべき分散

媒等の揮発性により一概に言えないが、一般的には常温～250℃程度が適当である。例えば揮発性の高い分散媒等の場合は倍温のガスを吹き付けるだけでもよい。

ソルの種類によってはこのようにして分散媒を揮散除去するだけでゲル化し、基材上で薄片となる。シリカソル、アルミナソルなど金属酸化物、金属の水酸化物及びこれらの中間形態のソル等がその例である。ソルが酸性又はアルカリ性の場合は、その逆のアルカリ又は酸と反応させてゲル化させる。アルカリとしては、アンモニア、アミン類、カセイアルカリなど汎用のアルカリが用いられ、酸としては、硫酸、有機酸、 SO_x 、 NO_x などが用いられる。これらのアルカリ又は酸によるゲル化処理は、アルカリ又は酸がガス、ミスト状であれば薄膜へ吹き付ける、又アルカリ又は酸が溶媒中に含まれている場合は、その溶液中に薄膜を基材とともに浸漬するか、又は該溶液を薄膜に散布する等によって行なう。

これら酸、アルカリの量及びその濃度は、用い

る金属ソルの種類、目標とする反応速度等によつて異なるが、通常 pH 8～4 で安定なソルならば、ソルが pH 9～10 になる程度のアルカリを、逆に pH 9～10 で安定なソルには pH 8～4 になる程度の酸をあらかじめピーカーテストなどで確認しておいて加えれば良い。

なお、金属アルコキシドポリマーの場合は酸又はアルカリを含んだ水溶液により加水分解してゲル化させる。これらゲル化と共にさらに溶媒を揮散させる。

平滑面上にできた薄片状物質の平滑面よりの剥離方法としては、金属やセラミックのような硬質の基材の場合は、スクレーパーなどで機械的に擦きとる方法、超音波を用いて剥離する方法等がある。高分子材料の内軟質の基材の場合は、超音波を用いる剥離法や、平滑面が柔軟性のあるときは平滑面を屈曲させて剥離する方法が好適に用い得る。

以上のようにして製造された金属化合物の薄片は透明で高い光沢を有するのでそのままでも利用

できるが、用途に応じて約 200～1100℃、好みしくは 500～900℃の温度で仮焼され製品とされる。

この仮焼により金属化合物は主に酸化物となる。また、本発明で製造される薄片状無機物質は厚さ約 0.01～10 μm のものが得られるが使用目的に応じて適宜粉碎され、一般には長さ約 1～100 μm の大きさで用いられる。

<発明の効果>

以上詳述した本発明方法によれば従来公知の担持型顔料と同様の屈折率、光沢等の光学的効果を兼備した上に、剥離性に優れ、薄片の大きさの均一性、薄片の大きさの制御性、薄片の平滑性等に優れた薄片状金属化合物を安価な金属化合物のソルを用いて単純な設備で、又容易な操作で製造することが出来るという利点を發揮する。

本発明方法によつて得られた薄片状無機物質はマニキュアエナメル皮革製品に対する光沢顔料、自動車外装金属塗装用、不飽和ポリエステル樹脂の鉛造による真珠光沢ボタン、化粧品用光沢顔料、

食料包装用のプラスチックの充填材等に用いる真珠光沢顔料として用いることができる。

あるいは含有する不純物が少なく、薄片の大きさ、厚み、屈折率、誘電率等種々の物性を工業的に制御できる特徴を生かして、薄片状酸化チタン、薄片状アルミナ、薄片状シリカ等は、化粧品の体质顔料、塗料やプラスチックス類のフィラーに、また薄片状物質が柔軟性が良いという特性も加わって、薄片状アルミナはナトリウムランプ用透光管、薄片状酸化チタンはコンデンサー磁器、等のようにセラミックス製品製造用原料粉末として、好適である。

更に、薄片状酸化物は触媒担体としても好適に用いられ得る。

<実施例>

実施例 1

ジルコニウムテトラブトキシド 1 モル (388 g) とブタノール 847 g の割合で溶解して均一溶液を作り、そこに水 5 モル (90 L) を混合して、ソルを作り、原液とした。

これをビーカーに入れ、この液中にスライドガラスを浸漬して、75cm²/分の速度で引き上げた。このスライドガラスをエアバス中で90℃、80分間乾燥し、次いでスライドガラス上の薄片をスクレーパーで搔き落とし、該薄片を900℃で80分間焼成した。得られた薄片状ジルコニアは厚み0.8μ、大きさ10-80μであった。

実施例2

硫酸チタニルと硫酸を混合してチタン濃度0.25モル/l、硫酸濃度0.9モル/lの溶液を作った。これをよく攪拌しながら、25重量%の苛性ソーダ溶液を混合した。pH 6になるように希苛性ソーダ液で調整して24時間攪拌した。この後、遠心分離、水希釈を繰り返して硫酸ナトリウムを除き、チタニア濃度2.8重量%に調整したチタニアソル液を原液とした。

これをビーカーに入れ、この液中にスライドガラスを浸漬して、250cm²/分の速度で引き上げた。このスライドガラスをエアバス中で90℃、80分間乾燥し、次いでスライドガラス上の薄片をス

クレーパーで搔き落し、該薄片を900℃で80分間焼成した。得られた薄片状スズは厚み0.8μ、大きさ5-20μであった。

実施例5

シリカゾル（ルドックス® pH 8-40、E.I. duPont 製）を、シリカ濃度が20%になるように水で希釈して原液とした。これをパットに入れ、直径10cmのロールを室温で、この液に浸漬し、2m/minの周速で回転させた。次に原液の付着したロール上に、120℃の空気が流速1m/minであったるように流した。これで原液の液膜の水は除去され、ロール上にシリカのゲル状のフィルムができる。更に水が除去されると、体積収縮を起こしてひび割れが生じ、シリカの薄片となる。この薄片をスウェーデン銅製のスクレーパーで搔き取った。

クレーパーで搔き落し、該薄片を900℃で80分間焼成した。このようにして得られた薄片を800-800-600-600にて焼成した。大きさ8-40μ、厚み約0.5μの薄片状チタニアを得た。

実施例3

トリプトキシアルミニウム1モル(246g)とブタノール802Lを混合溶解して、これに水4モル(90L)を添加し、反応させて水酸化アルミニウムのブタノールゾルを作り、原液とした。

これを、5rpmで回転する直径10cmのステンレス製ロールに付着、乾燥後スクレーパーで薄片を回収した。得られた薄片を1200℃で焼成して、大きさ5-40μ、厚み1μの薄片状アルミナを得た。

実施例4

四塩化スズ1モル(260g)を、2Lの水に溶解して、これに苛性ソーダ4モル(160g)を1Lの水に溶解したものと硝酸化スズのゾルを作り、この後、遠心分離水希釈を繰り返し、更にイオン交換をして塩化ナトリウムを除き、原

液とした。これをビーカーに入れ、スライドガラスをこの液に浸漬後75cm²/分の速度で引き上げた。このスライドガラスをエアバス中で90℃、80分間乾燥し、次いでスライドガラス上の薄片をス

実施例6

メタノールを分散媒としたシリカゾル（商品名メタノールシリカゾル、日産化学工業製）のシリカ濃度を5%になるように調整して原液とし、実施例5と同じ装置で薄片化した。得られた薄片は600℃で焼成した。

この結果、大きさ8-25μ、厚み0.5μの薄片状シリカが得られた。

実施例7

アルミナゾル（アルミナゾル100、日産化学工業製）を、アルミナ濃度が10%になるように水で希釈し、原液とした。これをビーカーに入れ、スライドガラスをこの液に浸漬後60cm²/分の速度で引き上げた。このスライドガラスをエアバス中で90℃、80分間乾燥し、次いでスライドガラス上の薄片をスクリーパーで搔き落とし、該薄片を900℃で80分間焼成した。

このようにして得られた薄片を800-800-600-600にて焼成した。

大きさ 8 - 50 μ、約 2 μ の薄片状ア
ルミナを得た。

THIS PAGE BLANK (USPTO)